

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



10/517886

(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

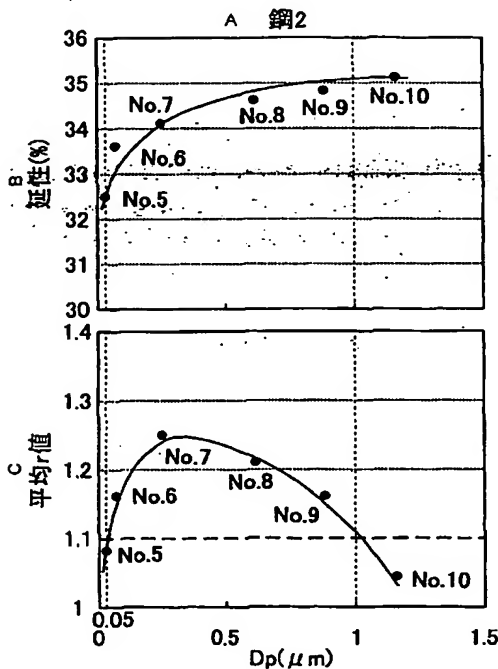
(10) 国際公開番号
WO 03/106725 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 38/00, C21D 9/46 [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07621
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 16 日 (16.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-175667 2002 年 6 月 17 日 (17.06.2002) JP
特願2002-195763 2002 年 7 月 4 日 (04.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION)
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢沢 好弘 (YAZAWA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町二丁目 2 番 3 号 JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 古君 修 (FURUKIMI, Osamu) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 加藤 康 (KATO, Yasushi) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町二丁目 2 番 3 号 JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: FERRITIC STAINLESS STEEL PLATE WITH Ti AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: Ti 添加フェライト系ステンレス鋼板およびその製造方法



A...STEEL 2
B...DUCTILITY (%)
C...AVERAGE r VALUE

(57) Abstract: A ferritic stainless steel plate added with Ti which has a chemical composition, in mass %: C: 0.01 % or less, Si: 0.5 % or less, Mn: 0.3 % or less, P: 0.01 to 0.04 %, S: 0.01 % or less, Cr: 8 to 30 %, Al: 1.0 % or less, Ti: 0.05 to 0.5 %, N: 0.04 % or less, with the proviso that $8 < Ti/(C+N) < 30$, and the balance: substantially Fe and inevitable impurities, characterized in that it has a ferrite grain size of 6.0 or more and precipitates in the steel have an average diameter D_p [(length of major axis of a precipitate + length of minor axis of the precipitate)/2] of 0.05 to 1.0 μm ; and a method for producing the steel plate. The ferritic stainless steel plate allows the reduction of the load on a refining step, and also has excellent working characteristics and a low yield strength.

[続葉有]

WO 03/106725 A1



(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国のための発明者の特定に関する申立て (規則 4.17(i))

— CN, KR, ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、製錬負荷を軽減し、しかも鋼の加工特性に優れた低降伏強度Ti添加フェライト系ステンレス鋼板およびその製造方法を提供するものである。

具体的には、質量%で、C:0.01%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.3%以下、P:0.01%~0.04%、S:0.01%以下、Cr:8%~30%、Al:1.0%以下、Ti:0.05%~0.5%およびN:0.04%以下を含有し、かつ $8 < \text{Ti}/(\text{C}+\text{N}) < 30$ であり、残部が実質的にFeおよび不可避免的不純物からなる組成の鋼において、フェライト結晶粒度が6.0以上で、かつ鋼板中の析出物の平均径 D_p [(析出物の長軸長さ+析出物の短軸長さ)/2] が $0.05\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする加工性に優れたTi添加フェライト系ステンレス鋼板およびその製造方法である。

明細書

Ti 添加フェライト系ステンレス鋼板およびその製造方法

技術分野

本発明は、加工性に優れた低降伏強度を有したTi 添加フェライト系ステンレス鋼板およびその製造方法に関するものである。特に結晶組織が微細粒で、しかも高 r 値や高延性が要求される用途に好適な加工性に優れた低降伏強度を有したTi 添加のフェライト系熱延ステンレス鋼板およびフェライト系冷延ステンレス鋼板およびそれらの製造方法に関するものである。

背景技術

特開平3-264652号公報には、フェライト系ステンレス鋼の加工性を改善する手法として、例えば、CおよびNの低減に加え、Ti またはNb を添加する手法が開示されている。また、特開平5-320772号公報には、さらに安価なTi 添加フェライト系ステンレス鋼を製造する方法として、高温巻取りによる熱延制御に加え、鋼中のP、S、C およびN含有量を規定することにより、延性低下、硬質化を招くFeTiPの析出を抑制し、熱延板焼鈍省略を可能にする製造方法が開示されている。

同様に特開平10-204588号公報には、Ti とりん化物、炭化物、窒化物、硫化物を形成するP、C、S およびNの含有量の上限值を規定し、りん化物、炭化物および硫化物が、熱延巻取り時に析出することを抑制することで熱延巻取り時に再結晶を促進し、熱延板焼鈍を省略しても加工性が良好なステンレス鋼板の製造方法が開示されている。これら3つの従来技術ではいずれもPやCの析出物および固溶Pや固溶Cは加工性に関して有害な元素とされており、PやCの含有量を精錬が可能な範囲で極力低減することが重要であるとされている。

しかしながら、このような鋼中のPやCの精錬による低減化は、鋼の材質改善

に有効であるものの弊害もある。例えば、

(1) 製鋼工程において副生するダストやスラグのリサイクルやスクラップの再利用を考慮すると、これら原料中から不可避免的に混入してくるPやCを所定の限度まで低減するには、製鋼での精錬時間がかかり、生産性を低下させる。

(2) これら元素を低減することで、鋼の粒成長が制御しにくくなり、熱延板粒径の粗大化に伴い、異方性が増大し、リジング（表面凹凸）の発生も顕著になるなどである。

本発明は、ステンレス鋼中にPをある程度残すように精錬して精錬負荷を軽減し、その代わりにPを積極的に粗大なTi系析出物として析出させ、もってPを無害化するとともに、さらにステンレス鋼の加工性や、降伏強度などの特性を改善するステンレス鋼およびその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、現状設備を増強することなく、現状設備の有効利用を可能にし、鋼材のリサイクル化、製造時の省エネルギー化を達成することを目的とする。

発明の開示

本発明の要旨は以下の通りである。

すなわち、本発明は、質量%で、C：0.01%以下、Si：0.5%以下、Mn：0.3%以下、P：0.01%以上0.04%以下、S：0.01%以下、Cr：8%以上30%以下、Al：1.0%以下、Ti：0.05%以上0.5%以下およびN：0.04%以下を含有し、かつ $8 < Ti / (C + N) < 30$ であり、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる組成の鋼において、フェライト結晶粒度が6.0以上で、かつ鋼板中の析出物の粒径 $[(Ti \text{系析出物の長軸長さ} + Ti \text{系析出物の短軸長さ}) / 2]$ の平均粒径 D_p が $0.05 \mu m$ 以上 $1.0 \mu m$ 以下であるTi添加フェライト系ステンレス鋼板である。また、前記鋼板中の全Ti含有量の50%以上が、Ti系析出物(りん化物、炭化物)として

析出させたTi添加フェライト系ステンレス鋼板である。また、前記鋼板中の全P含有量の50%以上を、Ti系析出物として析出させたTi添加フェライト系ステンレス鋼板である。また、上記フェライト系ステンレス鋼板が、熱延鋼板および冷延鋼板である。

また、本発明は、質量%で、C:0.01%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.3%以下、P:0.01%以上0.04%以下、S:0.01%以下、Cr:8%以上30%以下、Al:1.0%以下、Ti:0.05%以上0.5%以下およびN:0.04%以下を含有し、かつ $8 \leq Ti / (C+N) \leq 30$ である鋼を、熱間圧延して熱延板とし、該熱延板に(Ti系析出物の析出ノーズ温度 $T \pm 50^\circ\text{C}$)の温度範囲でTi系析出物の粒径[(Ti系析出物の長軸長さ+Ti系析出物の短軸長さ)/2]の平均粒径 D_p が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下で、フェライト結晶粒度が6.0以上になるように再結晶焼鈍するTi添加フェライト系熱延ステンレス鋼板の製造方法である。あるいは、さらに、得られた熱延焼鈍板を冷間圧延した後、(Ti系析出物の析出ノーズ温度 $T+100^\circ\text{C}$)未満の温度で、さらに好適には、(Ti系析出物の析出ノーズ温度 $T+50^\circ\text{C}$)未満の温度で、Ti系析出物の粒径[(Ti系析出物の長軸長さ+Ti系析出物の短軸長さ)/2]の平均粒径 D_p が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下で、フェライト結晶粒度が6.0以上、さらに好適には、6.5以上となるように仕上げ(再結晶)焼鈍するTi添加フェライト系冷延ステンレス鋼板の製造方法である。また、前記熱延鋼板中および冷延鋼板中の全Ti含有量の50%以上が、Ti系析出物として析出させたTi添加フェライト系ステンレス鋼板の製造方法である。また、さらに前記熱延鋼板中および冷延鋼板中の全P含有量の50%以上を、Ti系析出物として析出させるTi添加フェライト系冷延ステンレス鋼板の製造方法である。

図1 : Ti系析出物平均粒径 D_p (μm)と、平均 r 値および延性(%)との関係を示すグラフ。

図2 : 冷延焼鈍板の結晶粒度番号(Gs No.)と、冷延焼鈍板の Δr (異方性)および肌荒れ(μm)との関係を示すグラフ。

図3 : 熱延焼鈍板の結晶粒度番号(Gs No.)と冷延焼鈍板の降伏強度(MPa)との関係を示すグラフ。

図4 : 熱延焼鈍板におけるTi系析出物(炭化物・燐化物)のTTP曲線(模式図)

図5 A : 従来の熱延板焼鈍条件によるTi系析出物の形態(TEM/レプリカ)

図5 B : 本発明の熱延板焼鈍条件によるTi系析出物の形態(TEM/レプリカ)

図6 A : 従来の中間焼鈍条件(連続焼鈍)によるTi系析出物の形態(TEM/レプリカ)

図6 B : 本発明の中間焼鈍条件によるTi系析出物の形態(TEM/レプリカ)

図7 A : 従来の仕上げ焼鈍条件(連続焼鈍)によるTi系析出物の形態(TEM/レプリカ)

図7 B : 本発明の仕上げ焼鈍条件によるTi系析出物の形態(TEM/レプリカ)

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、前記課題を達成すべく、P含有量を種々変化させた市販の工程材について、炭化物やりん化物の析出挙動が冷延焼鈍板の材質に及ぼす影響について詳細に調査した。その結果、鋼中のPを極力低減し、これら炭化物やりん化物の析出を抑制するのではなく、P含有量を、鋼の精錬工程で原料として、スラグ、ダストの再利用も考慮した範囲で適度に残存させた精錬負荷を軽減した含有量に止め、その一方で鋼板中のTi系析出物のサイズと析出量、鋼板のフェライト結晶粒度を所定の範囲に制御することにより、P含有量を極限まで低減しなくても、熱延板や冷延板の延性、 r 値が向上することを見出した。

具体的には、本発明者は、前記課題を達成すべく、P含有量を種々変化させたフェライト系熱延ステンレス鋼板（C：0.04%、Si：0.10%、Mn：0.25%、P：0.013～0.046%、S：0.003%、Cr：16.2%、Al：0.02%、Ti：0.16%およびN：0.008%）について、種々の焼鈍温度（500℃～1000℃まで25℃間隔）と焼鈍時間（1分、10分、1h、100h）での析出Ti量を測定して、Tiの析出量が鋼板中のTi含有量の50%以上となる範囲を求め、図4に示すようなTi系析出物のTTP曲線（温度－時間－析出の関係を示す曲線／析出開始曲線）を作図した。図4のノーズ部分の温度をNとし、Ti系析出物（炭化物、りん化物など）の析出ノーズ温度T（℃）と定義した。また熱延板を種々の温度（500℃～1000℃まで25℃間隔）、時間（1分、10分、1h、100h）で焼鈍し、硬度変化と組織観察結果から、再結晶挙動を調べた。これらの測定結果、すなわちTi系析出物のTTP曲線に再結晶挙動の関係を重ね合わせて見ることで析出物が析出しやすく、しかも再結晶が完了する適切な熱処理条件を鋼ごとに見出すことができる。なお、上述のTTP曲線は、縦軸を温度、横軸を対数プロットした時間とし、鋼板中に含有する全Ti含有量の50%以上のTiが析出する等高線を描き析出曲線とした。

なお、熱延焼鈍板および冷延焼鈍板中の全Ti含有量のTi系析出物として析出した割合は、鋼中の析出Ti分析量（mass%）を鋼中の全Ti含有量（mass%）で割った値に100をかけて算出した。「全Ti量（mass%）」は（JIS G 1258:1999 鉄及び鋼 — 誘導結合プラズマ発光分光分析方法）に準拠して測定した。すなわち、試料を酸（塩酸＋硝酸）で溶解する。残渣を濾取し、アルカリ融解（炭酸ナトリウム＋ホウ酸ナトリウム）した後、これを塩酸に溶解し、先の酸溶液と合液し、純水で一定量に希釈する。ICP発光分析装置でこの溶液中のTi量（Ti A）を定量する。

$$\text{全Ti量 (mass\%)} = \text{Ti A} / \text{試料重量} \times 100$$

「析出Ti量（mass%）」は試料をアセチルアセトン系電解液（通称／AA溶

液)を用いて定電流電解(電流密度 $\leq 20\text{mA/cm}^2$)する。この電解溶液中の電解残渣を濾取し、アルカリ融解(過酸化ナトリウム+メタホウ酸リチウム)後、酸で溶解して純水で一定量に希釈する。この溶液をICP発光分析装置で溶液中のTi量(TiB)を定量する。

$$\text{析出Ti量 (mass\%)} = \text{TiB} / \text{試料重量} \times 100$$

また、再結晶焼鈍における析出温度Tおよびその時間を種々変化させて、熱延焼鈍板のTi系析出物の形態(サイズ、分布、量)を調べた。さらに、この熱延焼鈍板を冷間圧延した後に、種々な温度で再結晶焼鈍(仕上げ焼鈍)を施し、最終冷延板中のTi系析出物サイズと、降伏強度(以下、YSと称す)およびフェライト結晶粒径との関係を調べた。

その結果、鋼中のPを精錬により極力低減してTi系析出物の析出を抑制しなくても、P量を適度に鋼中に残存させ、その後に熱延板を焼鈍する際に適度な大きさのTi系析出物として鋼板中のTiの少なくとも50%以上をTi系析出物として粗大析出させると、鋼中に固溶したPやCを低減することができ、PやCの無害化と母相の高純度化の両方を同時に達成できることが判明した。そして、高温仕上げ焼鈍によって結晶粒径が粗大化した従来の低YS材に比較して、格段に微細な組織の低YS材が得られることが明らかになった。

すなわち、図5A、5B、図6A、6B、図7A、および7Bに熱延焼鈍板、中間焼鈍板および仕上げ焼鈍板の従来の焼鈍条件の場合と本発明における焼鈍条件を適用した場合のTi系析出物の観察結果を示す。従来の焼鈍条件の場合の焼鈍材は熱延焼鈍板で微細析出したTi系析出物がその後の冷延板焼鈍(中間焼鈍および仕上げ焼鈍)で徐々に大きくなる(図6A及び図7A参照)のに対し、本発明のTi系析出焼鈍材は粗大析出物が徐々に溶解する(図6B及び図7B参照)違いがある。また、従来の焼鈍条件の場合の熱延焼鈍材には母相にPやC等の固溶元素が残留し、しかも、Ti系析出物が微細なため引張強度(以下、TSと称

す)が高く、しかも延性が乏しい。その後の熱処理による中途半端なTi系析出物の微細析出は鋼を硬質化する。

本発明は、①熱延板中のTi系析出物(炭化物、燐化物)を析出物焼鈍で粗大析出かつ低密度に析出、これにより②PやC等の固溶元素が減少し、母相の高純度化、Ti系析出物の粗大、低密度化に伴い、冷延の中間焼鈍板の再結晶温度が低下、③低温冷延板焼鈍により熱延板中のTi系析出物(燐化物、炭化物)の再固溶を抑制(最終焼鈍板の再結晶温度も同様な機構で低温化)する。従来の焼鈍材に比べ固溶C、Pが低減するとともに析出物が粗大かつ低密度化するので、④冷延焼鈍板で低YS、低TS、高伸び(以下、延性EIと称す)、高r値を達成することができる。

以下、本発明における各要件について説明する。まず、Ti添加フェライト系ステンレス鋼の各元素の含有量について説明する。なお、各元素の含有量は質量%であり、単に%と表示することがある。

(1) C : 0.01%以下 :

Cは、固溶Cとして含有されると鋼が硬質化(固溶強化)する。また、Cは、主に粒界にCr系炭化物として析出し、二次加工脆性、粒界の耐食性を低下させる。特に0.01%を超えると、その影響が顕著となるので、0.01%以下に限定する。なお、精錬負荷や析出物制御の観点から、その含有量は0.002%超、0.008%以下が好ましい。

(2) Si : 0.5%以下 :

Siは、耐酸化性、耐食性の向上に有効な元素であり、大気環境での耐食性を向上させる。また、脱酸剤として鋼中の酸素除去に用いられる。しかしながら、Si含有量が多くなると、固溶Siの増加に伴い鋼が硬質化(固溶強化)し、延性も低下するので、0.5%を上限とする。好ましくは0.05%以上0.2%以下である。

(3) Mn : 0.3%以下 :

Mnは、耐酸化性を改善するのに有効な元素であるが、過剰に含有すると鋼の靱性を劣化させ、溶接部の耐二次加工性をも劣化させるので、0.3%以下に限定する。好ましいのは0.15%以上0.25%以下である。

(4) P : 0.01%以上0.04%以下 :

Pは、粒界に偏析し、鋼を脆化する。また、固溶すると鋼を著しく硬質化し、延性を低下させる。さらにPの含有量は、溶接部の耐二次加工脆性および高温疲労特性の観点から低い方が好ましい。しかし過度の低減は、製鋼工程にて各種の原料をリサイクルして使用することを考慮した場合、製鋼コストの上昇を招く。またP含有量が少なくなると、Ti系析出物が小さくなる。また、熱延歪みにより析出物の安定性が低下する。また、析出物は同一体積である場合、小さく密に析出していた方が大きく粗に析出してより、より鋼を硬質化させる能力が高いため粗大かつ低密度に析出物の形態制御をすることが重要である。このため、Pを熱延焼鈍板で比較的粗大な析出物として存在させるためには適度なP残存が重要である。

なお、Pが0.04%を超えると耐食性や靱性の劣化が著しいので、上限を0.04%とした。一方、鋼の精錬負荷、精錬ダストやスラグまたはスクラップを製鋼工程にリサイクルして使用すること、および析出物制御という観点から適正範囲は0.01%以上、0.04%以下とする。好ましくは、上記精錬負荷やリサイクルを考慮すると0.020%以上、0.030%以下である。

(5) S : 0.01%以下 :

Sは、鋼の耐食性を低下させる。ただし、 $Ti_4C_2S_2$ として析出し、鋼中の固溶Cを高温で安定析出物の形で固定することができるため、ある程度含有していても影響は少ない。そこで、製鋼時の脱硫処理にかかる経済的負担を考慮して、その含有量を0.01%以下とする。好ましくは0.002%以上、0.006%以下である。

(6) Cr : 8%以上30%以下 :

Crは、耐食性の向上に有効な元素である。しかし、十分な耐食性を確保するためには、8%以上含有する必要がある。なお、海岸環境や溶接部も含めた高レベルの耐食性を確保するためには、不動態皮膜が安定になる11%以上の含有が好ましい。一方、Crは鋼の加工性を低下させる元素であり、特に30%を超えると、その影響が顕著になる。さらに、他の元素との複合作用により、 σ 相や α 相の析出で鋼が脆くなるので、30%を上限とする。好ましくは15%以上、20%以下である。

(7) Al : 1.0%以下 :

Alは、製鋼における脱酸剤として必要であるが、その効果を得るためには、0.005%以上の添加が必要である。過度の添加は酸化物系介在物を生成する。その結果、表面外観および耐食性を劣化するので1.0%以下とする。好ましくは0.01%以上、0.2%以下である。

(8) Ti : 0.05%以上、0.5%以下、かつ $8 \leq \text{Ti} / (\text{C} + \text{N}) \leq 30$

[不等式中Ti、CおよびNは、鋼中の各成分の含有量(質量%)を表す] :

Tiは、固溶CやNを炭窒化物、PおよびSを FeTiP 、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ や TiS のようなTi系りん化物やTi系硫化物として固定する。Ti添加量はこのようなTi系析出物のサイズや析出挙動を大きく左右するので、本発明の材質制御において、非常に重要な元素である。

Tiは鋼中の各種固溶元素と前記のような析出物を形成する結果、耐食性改善および加工性を向上させる効果を有している。ただし、含有量が0.05%未満では、C、N、PおよびSを十分粗大なTi系析出物として析出させ、無害化することができないため、0.05%以上が必要である。一方、0.5%を超えると固溶Ti量が増加し、鋼の硬化、延性低下、靱性低下を招くため、0.5%を上限とする。好適には、0.10~0.25%である。なお、TiはCまたはNと安定な

炭化物または窒化物を形成するため、 $8 \leq \text{Ti} / (\text{C} + \text{N}) \leq 30$ を合わせて満たす必要がある。好ましくは $10 \leq \text{Ti} / (\text{C} + \text{N}) \leq 15$ である。

(9) N : 0.04%以下 :

Nは、含有量が適正であれば、粒界を強化し、靱性を向上させるが、0.04%を超えると、窒化物となって粒界に析出し、耐食性への悪影響が顕著になる。また、TiとTiNを形成し、冷延板、特に光沢品の擦り傷の原因になるので、上限を0.04%とする。このように、Nは低減することが好ましい元素であるが、フェライト単相鋼の場合、TiNがスラブ中の柱状晶の成長を抑制することでリジング改善に有効に働くので、精錬負荷をも考慮すると0.005%以上、0.02%以下が好適である。

(10) その他の成分 :

本発明によって製造するステンレス鋼の組成は、前記成分を含有するのを基本とする。前記以外の成分として、Feおよび不可避免の不純物を含有するもの、さらには、これに、本発明の趣旨を損なわない範囲で任意成分を添加したものも本発明によって製造することができる。例えば、粒界脆性改善の観点から0.3%以下のNi、Cu、Coおよび0.01%以下のBのうちいずれか1種以上を含有することを妨げない。

また、Nb : 0.5%以下、Zr : 0.5%以下、Ca : 0.1%以下、Ta : 0.3%以下、W : 0.3%以下、V : 0.3%以下、Sn : 0.3%以下およびMo : 2.0%以下についても耐食性改善、生産性改善（靱性改善）、溶接性改善、加工性改善などの特性改善の観点からそれらのいずれか一種以上を含有することを妨げない。なおMgについては、製鋼工程で溶鋼容器の耐火物やスラグから解離し、0.003%以下で含有されるが、その含有も本発明の妨げになるものではない。

(11) Ti系析出物の平均粒径 D_p とフェライト結晶粒度 :

本発明は、前記の鋼成分組成に加えて、鋼板中のTi系析出物の粒径 $[(Ti系析出物の長軸長さ + Ti系析出物の短軸長さ) / 2]$ の平均粒径 D_p とフェライト結晶粒度を特定の範囲に規定する。これらの平均粒径 D_p とフェライト結晶粒度に着目した理由は以下の通りである。

本発明は、特に鋼板のリサイクルを繰り返すことにより上昇する鋼中のP含有量を、従来と同等の精錬負荷により0.01~0.04%(好ましくは0.02%以上)の範囲に止め、析出するTi系炭化物やTi系りん化物のサイズを所定の大きさ以上に粗大化させることで、無害化し、さらにこれらTi系析出物のピンニング効果を利用することにより、鋼板の結晶粒の粗大化を制御し、延性、リジングのみならず、機械的特性の異方性を合わせて改善するものである。ここで、Ti系炭化物やTi系りん化物などの析出物は一定形状ではないので、そのサイズを評価するにあたって、鋼板中のTi系析出物の平均粒径 D_p を採用することにした。

なお、平均粒径 D_p は試験片の圧延方向断面を10%AA液(10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウムメタノール)で電解した後、抽出レプリカを採取し、透過型電子顕微鏡(加速電圧200kV)で2万~2.0万倍の倍率で、視野にあるTi系析出物を100個観察し、各粒径の $(Ti系析出物の長軸長さ + Ti系析出物の短軸長さ) / 2$ の100個の析出物の平均値を平均粒径 D_p と定義した。Ti系析出物が完全に球形である場合は、長軸長さ=短軸長さとなるので、平均粒径 D_p としては単にその直径を用いればよいが、現実には球形でないことの方が多い。そこで、Ti系析出物の大きさの指標として、その最も大きい長手方向を長軸とし、この長軸の中央に直交する方向を短軸とし、 $(Ti系析出物の長軸長さ + Ti系析出物の短軸長さ) / 2$ の100個の析出物の平均値を前記のように平均粒径 $D_p(\mu m)$ と定義した。

なお、Ti系りん化物やTi系炭化物、その他のTi系析出物の析出温度や析

出速度は、Ti系析出物を形成する元素の含有量により変化するが、これら元素の含有量が多いほど高温、短時間で析出する傾向にある。そこで、成分に合わせて適宜、析出ノーズ温度近傍における温度に合わせた母相の再結晶およびTi系析出物の析出を考慮した箱焼鈍が有効である。

(12) 熱延焼鈍板および冷延焼鈍板のTi系析出物の粒径[(Ti系析出物の長軸長さ+Ti系析出物の短軸長さ)/2]の平均粒径 D_p : $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下:

鋼板中のTi系析出物は一般に鋼板の加工性を損なうものとして知られている。しかし本発明の熱延焼鈍板および冷延焼鈍板ではTi系析出物を平均粒径 D_p として、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の範囲で粗大析出させると、逆に無害化され、しかも母相の高純度化が図られ、鋼板の高加工性が達成できる。また、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の範囲の平均粒径 D_p を熱延焼鈍板の段階で達成した鋼板をさらに冷間圧延する場合には、再結晶温度が低下するとともに、熱延板中の固溶CおよびP量が減少しているので、 r 値向上に有効な板面に平行な{111}集合組織の発達が顕著になる。したがって、Ti系析出物の平均粒径 D_p は本発明の重要な要件の一つである。

なお、再結晶温度が低下することで、中間焼鈍温度もしくは仕上げ焼鈍温度が低温化される。その結果、最終冷延板中の固溶CおよびP量の低減により、鋼の軟質化、高延性化、低YS化が達成される。ただし、Ti系析出物の平均粒径 D_p が $0.05\mu\text{m}$ 未満の微細析出の場合、冷延歪みによりTi系析出物の熱的安定性が低下するので、冷延板焼鈍でTi系析出物が再溶解し、固溶P、Cの増大に加えTi系微細析出物による析出効果により鋼が硬質化し、しかも微細析出物は鋼板の{111}集合組織発達を抑制するため、材質を低下させることになる。そこで、Ti系析出物の平均粒径 D_p の下限を $0.05\mu\text{m}$ とした。なお、Ti系析出物はこの範囲では大きい方が有効であるが、平均粒径 D_p が $1.0\mu\text{m}$ を超

えると延性改善には有効に働くが、 r 値が急速に低下する。これは、粗大析出物の周囲に冷間圧延により異常加工組織が形成され r 値に有害な $\{110\}$ 再結晶方位が形成されやすくなるためと考えられる。このような理由から、熱延焼鈍板および冷延焼鈍板中の Ti 系析出物の平均粒径 D_p を $0.05\ \mu m$ 以上、 $1.0\ \mu m$ 以下とする。好ましくは $0.2\ \mu m$ 以上、 $0.6\ \mu m$ 以下である。さらに、好ましくは $0.3\ \mu m$ 以上、 $0.5\ \mu m$ 以下である。

(13) 熱延焼鈍板および冷延焼鈍板のフェライト結晶粒度：6.0 以上：

熱延焼鈍板の結晶粒度は、冷延焼鈍板のリジニングや r 値に影響を及ぼす。結晶粒径は微細なほど再結晶の核生成サイトになる粒界が多くなるため、最終冷延板の $\{111\}$ 集積度を高めるため r 値に有利である。このように、熱延板の結晶粒径と冷延鋼板の r 値の間には、良い相関があり、熱延焼鈍板の結晶粒の粗大化に伴い、 r 値は向上するが、結晶粒度が 6.0 を超えるとリジニング、機械的性質の異方性が増大し、さらに結晶粒が粗大化すると r 値が低下する。これらの理由から、熱延焼鈍板のフェライト結晶粒度の下限を 6.0 とした。なお、中間焼鈍を含んだ 3 回焼鈍、2 回冷延の中間焼鈍板の場合、熱延板に比べ中間焼鈍板は再結晶温度が低温化するため粒径を 6.5 以上とすることが好ましい。ここに、本発明で言う結晶粒度はすべて JIS G0552 (鋼のフェライト結晶粒度試験方法) に定める切断法で測定したものであり、圧延方向 (L 方向) 断面における倍率 100 倍の観察面について 5 視野観察し、その平均値として求めた。

鋼板が冷間圧延と仕上げ焼鈍を経て製造されたものであっても、仕上げ焼鈍板のフェライト結晶粒度は 6.0 以上である必要がある。仕上げ焼鈍板のフェライト結晶粒径 (仕上焼鈍後のフェライト結晶粒径) は、成形加工後の肌荒れに影響を及ぼす。結晶粒を大きくすることで、延性や r 値の向上が可能になるが、結晶粒度番号が 6.0 未満になると、結晶粒径の粗大化に伴い、加工後の製品表面にオレンジピールと呼ばれる肌荒れが生じ、外観を損ねるばかりか、肌荒れに起因

して耐食性の劣化、成形性の低下を招く。そこで、仕上げ焼鈍板の結晶粒度は6.0以上、好ましくは6.5以上を必要とする。

(14) 熱延焼鈍板および冷延焼鈍板中のTiおよびPの析出割合：

熱延焼鈍板および冷延焼鈍板中の全Ti含有量の50%以上が、Ti系析出物として析出させることにより、鋼中のPとCの大部分をTi系析出物として析出させることができる。このため鋼中の固溶Pと固溶Cを大きく低減することが可能となる。全Ti含有量の50%未満が、Ti系析出物として析出させた場合は、鋼中の固溶Pと固溶Cの低減が十分でないばかりか微細析出物が多くなり加工性の向上効果が得られない。

より好ましくは、熱延焼鈍板および冷延焼鈍板中の全Ti含有量の70%以上を析出させることが望ましい。さらに好ましくは、上記のTiの析出量に加えて、P系析出物の析出量が、全P含有量の50%以上であるが望ましい。

なお、熱延焼鈍板および冷延焼鈍板中の全Ti含有量のTi系析出物として析出した割合は、鋼中の析出Ti分析量(mas%)を鋼中の全Ti含有量(mass%)で割った値に100をかけて算出した。「全Ti量(mass%)」は(JIS G 1258:1999 鉄及び鋼 — 誘導結合プラズマ発光分光分析方法)に準拠して測定した。すなわち、試料を酸(塩酸+硝酸)で溶解する。残渣を濾取し、アルカリ融解(炭酸ナトリウム+ホウ酸ナトリウム)した後、これを塩酸に溶解し、先の酸溶液と合液し、純水で一定量に希釈する。ICP発光分析装置でこの溶液中のTi量(TiA)を定量する。

$$\text{全Ti量 (mass\%)} = \text{TiA} / \text{試料重量} \times 100$$

「析出Ti量(mass%)」は試料をアセチルアセトン系電解液(通称/AA溶液)を用いて定電流電解(電流密度 $\leq 20\text{mA/cm}^2$)する。この電解溶液中の電解残渣を濾取し、アルカリ融解(過酸化ナトリウム+メタホウ酸リチウム)後、酸で溶解して純水で一定量に希釈する。この溶液をICP発光分析装置で溶液中の

Ti量 (TiB) を定量する。

$$\text{析出Ti量 (mass\%)} = \text{TiB} / \text{試料重量} \times 100$$

また、熱延焼鈍板および冷延焼鈍板中の全P含有量のTi系析出物として析出した割合は、鋼中の析出P分析量(mas%)を鋼中の全P含有量(mass%)で割った値に100をかけて算出した。「全P量 (mass%)」は (JIS G 1214:1998 鉄及び鋼 一りん定量方法) に準拠して定量した。すなわち、試料を酸 (硝酸+塩酸+過塩素酸) で溶解し、過塩素酸白煙処理してりんをオルトリン酸とした後、モリブデン酸と錯体を形成させ、モリブドリン酸青錯体 (モリブデンプルー) 吸光光度法で、この溶液中のP量 (PA) を定量する。

$$\text{全P量 (mass\%)} = \text{PA} / \text{試料重量} \times 100$$

一方、「析出P量 (mass%)」は試料をアセチルアセトン系電解液 (通称/AA 溶液) を用いて定電流電解 (電流密度 $\leq 20\text{mA}/\text{cm}^2$) する。この電解溶液中の電解残渣を濾取し、酸溶解 (硝酸+塩酸+過塩素酸) し、過塩素酸白煙処理してりんをオルトリン酸とした後、モリブデン酸と錯体を形成させ、モリブドリン酸青 (モリブデンプルー) 吸光光度法で、溶液中のP量 (PB) を定量する。

$$\text{析出P量 (mass\%)} = \text{PB} / \text{試料重量} \times 100$$

(15) 低降伏強度Ti添加フェライト系ステンレス鋼板の製造方法

次に、本発明の低降伏強度Ti添加フェライト系ステンレス鋼板を製造する好ましい方法について説明する。

本発明が対象とするステンレス鋼板の製造工程は、製鋼工程、溶鋼から連続铸造等によってスラブを製造する工程、スラブ加熱工程、熱間圧延工程、熱延板焼鈍工程である。あるいは、さらに、冷間圧延工程、仕上げ焼鈍工程の一連の工程を経て冷延焼鈍鋼板として製造する。本発明は、特に熱間圧延後の熱延板焼鈍工程と冷間圧延後の仕上げ焼鈍工程についてその条件を規定したものである。

本発明は、まず熱間圧延後に、Ti系析出物の平均粒径 D_p が特定範囲に入る

ように再結晶焼鈍を施す。ここに言うTi系析出物は、具体的にはりん化物 (FeTiP) や炭化物 (TiC、TiS、Ti₄C₂S₂) などの総称である。多くの場合、650℃～850℃近傍に析出ノーズ温度：Tを有するFeTiPやTiCがその大部分を占める。

(16) 熱延板焼鈍：

本発明では、熱延板中のTi系析出物を所定のサイズに粗大化することが重要である。手法としては熱間圧延、巻取り温度を規制すること、または連続焼鈍に比べ長時間の箱焼鈍 (BOX 炉) を施すことが挙げられる。いずれにしても、熱延板中の固溶CおよびPをTi系析出物として、平均粒径D_pが0.05μm以上1.0μm以下の範囲内で粗大析出させ、無害化することが肝要である。これにより、鋼の加工性が向上する。最適温度はFeTiPおよびTiCの析出ノーズ近傍にあるため、鋼中のTi、P、C、SおよびNや熱延巻取り条件によって左右されることは言うまでもない。ただし、これらの析出が最も促進される650～850℃が焼鈍温度または均熱保持温度の好適範囲である。箱焼鈍の保持時間、熱延条件、巻取りまたは冷却工程での保持時間または冷却速度は、Ti系析出物の平均粒径D_pが前記範囲になるように定める。さらに、鋼板中の全Ti含有量の50%以上をTi系析出物として析出させる。好ましい保持時間は実操業を考えると1～100時間である。より好ましくは、1～10時間である。

本発明のステンレス鋼板の製造においては、熱延焼鈍板中の析出物形態が鋼の特性を左右し、所定以上の大きさにTi系析出物を粗大析出することで熱延焼鈍板の母相の高純度化が図られ、冷間圧延後の再結晶温度が低下する。また熱延焼鈍板中の固溶CとPの量が減少し、r値向上に有効な{111}集積への集合組織発達が顕著になるので、最終冷延板のr値も向上する。後述する冷延焼鈍温度の低温化によりTi系析出物として析出しているCとPの再固溶が抑制され、結果として最終冷延焼鈍板の低降伏強度化、軟質化、高延性化が達成される。

熱延板焼鈍温度は、(Ti系析出物の析出ノーズ温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$)の範囲とする必要がある。さもないと、Ti系析出物の平均粒径 D_p を所定のサイズに析出させることができない。また、鋼板中のTiの50%以上をTi系析出物として析出させることができない。そのため、Tiの析出挙動からTTP曲線を作成し、析出ノーズ温度Tを見出した。具体的なTTP曲線の作成方法および析出ノーズ温度Tの求め方は、前述の図4で説明したとおりである。すなわち、個々の組成の鋼について、種々の焼鈍温度($500^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ まで 25°C 間隔)と焼鈍時間(1分、10分、1h、100h)での析出Ti量を測定して、Tiの析出量が鋼板中の全Ti含有量の50%以上となる析出曲線を求めた。そして図4のノーズ部分Nに相当する温度をTi系析出物(炭化物、リン化物など)の析出ノーズ温度T($^{\circ}\text{C}$)とした。

熱延板焼鈍の目的には、熱延板フェライト組織の再結晶も含むため、焼鈍温度と焼鈍時間はTi系析出物を短時間で所定サイズと所定の析出量(鋼中の全Ti量の50%以上を析出)にすることができるように(Tiの析出ノーズ温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$)とした。焼鈍温度が高すぎると再結晶するが、Ti系析出物が微細で少量であり、固溶Cや固溶Pを多く母相中に残存させることになる。また焼鈍温度が低いと再結晶が起こりにくくなるとともに、Ti系析出物が少量になる。焼鈍温度の決定には、事前の調査により析出Ti量からTi系析出物の析出ノーズを見積もることが有効である。

(17) 仕上げ焼鈍：

冷間圧延板は、(Ti系析出物の析出ノーズ温度 $+100^{\circ}\text{C}$)未満の温度でフェライト結晶粒度が6.0以上となるように再結晶焼鈍(仕上げ焼鈍)が施される。

仕上げ焼鈍は、高温ほど $\{111\}$ 粒が選択的に成長し、高r値が達成される。仕上げ焼鈍温度が低温で、未再結晶組織が残存した場合、加工性が阻害される。r値の増大を図るには、高温仕上げ焼鈍が有効であるが、その反面で結晶粒が大

きくなり、加工後の肌荒れが生じて、成形性限界の低下と耐食性の劣化をもたらす。このため、仕上げ焼鈍温度は結晶粒度 6.0 以上、好ましくは、6.5 以上を確保できる範囲で高温ほど好ましい。なお、本発明の特徴は、特に P を Fe-Ti-P、C を Ti-C 他のりん化物、炭化物として粗大析出し、無害化することにある。しかしながら、これら Ti 系析出物は 850℃ 以上で溶解が進む。例え、急速加熱、短時間保持の連続焼鈍であっても 900℃ を超える熱処理では、これら析出物の溶解が進行するので、好適温度の上限を 900℃ とした。なお、仕上げ焼鈍温度の下限は再結晶温度からであるが、好ましいのは結晶粒度が 6.0~7.5 の範囲に入る温度である。さらに、好ましいのは、結晶粒度が 6.5~7.0 の範囲に入る温度である。

冷延焼鈍板の結晶粒度はリジニングや r 値、YS、加工性に影響を及ぼす。高温焼鈍により結晶粒径は大きくなり、粒径効果により YS は低下し (Holl-pitch 則)、延性は向上する。ただし、粒度番号が 6.0 未満になると肌荒れが著しくなり、機械的性質の異方性が増大するのみならず、外観が損なわれる。加えて、肌荒れに起因して耐食性の劣化、加工性の低下を招く。また冷延板焼鈍温度が Ti の析出ノーズ温度 T に比べ 100℃ より高くなると、Ti 系析出物が再溶解し、YS が上昇する。

特定の大きさ以上に Ti 系析出物を粗大化させた熱延焼鈍板の場合、仕上げ焼鈍後も析出物が粗大のまま残存し、微細粒で低降伏強度の冷延焼鈍板が得られる。

表 1 に示す成分組成の鋼スラブを、スラブ加熱後、熱間圧延し、厚さ 4 mm の熱延板を得た。この個々の熱延板について、種々の焼鈍温度 (500℃~1000℃ まで 25℃ 間隔) と焼鈍時間 (1 分、10 分、1h、100h) での析出 Ti 量を測定して、Ti の析出量が鋼板中の Ti 含有量の 50% 以上となる範囲を求め、図 4 に示すような Ti 系析出物の TTP 曲線 (析出開始曲線) を作図した。そして、析出ノーズ温度 T (770℃) を決定した。ついで、熱延板を 800℃ (析出ノーズ温度 T ± 50℃)

で再結晶焼鈍し、Ti系析出物の大きさを変化させ、その平均粒径 D_p を $0.03\mu m$ と $0.28\mu m$ にした熱延焼鈍板を得た。その後、トータル圧下率80%の冷間圧延により厚さ $0.8mm$ の冷延板を作製し、さらに種々な時間の冷延焼鈍を施し、粒度が異なる冷延焼鈍板を作成し、熱延焼鈍板における結晶粒度と冷延焼鈍板の降伏強度を比較した。その結果を表2に示した。

なお降伏強度はJIS Z2241に準拠して測定した。

試料No. A~Eは熱延板中のTi系析出物平均粒径 D_p を $0.28\mu m$ としたもの、試料No. F~Jは熱延板中のTi系析出物平均粒径 D_p を $0.03\mu m$ としたものである。熱延焼鈍板におけるフェライト結晶粒の粒度番号と冷延焼鈍板の降伏強度との関係を図3に示した。表2または図3から同じ成分系の鋼でも、熱延焼鈍板においてTi系析出物平均粒径 D_p を大きくした方が、冷延板の粒径を揃えた場合に、低降伏強度が得られることが分かった。

そして、熱延焼鈍板でのTi系析出物の平均粒径 D_p を $0.05\mu m$ 以上、 $1.0\mu m$ 以下としたときに好ましい低降伏強度が得られることが判明した。また冷延焼鈍板の結晶粒度が6.0以上、好ましくは、6.5以上で、冷延板焼鈍温度が(Ti系析出物の析出ノーズ温度 $T+100^\circ C$)以下である冷延板を深絞りした時に、肌荒れが発生せず、しかも冷延板中のTi系析出物が再溶解しないことが判明した。仕上げ焼鈍温度の下限は、前記結晶粒度を満足し、未再結晶粒が残存しない温度とすることが好ましい。なお、Ti系炭化物、Ti系燐化物を極力粗大析出物とし析出する観点から、さらに、好ましくは、冷延板焼鈍温度が(Ti系析出物の析出ノーズ温度 $T+50^\circ C$)以下である。

なお本発明における結晶粒径はすべてJIS G0552に定める切断法で測定したものであり、圧延方向(L方向)断面における倍率100倍の観察面についても5視野観察し、その平均値として求めた。

本発明では、熱間圧延後の熱延板焼鈍工程、冷間圧延後の仕上げ焼鈍工程以外

の工程について、その条件を特に限定するものではないが、各工程について下記の条件とすることが好ましい。

(18) スラブ加熱：

スラブ加熱温度が低すぎると、肌荒れの原因になるとともに粗圧延で所定の条件で熱間圧延することが困難となり、一方、スラブ加熱温度が高すぎると、熱延板の組織が粗大化し、板厚方向で集合組織が不均一になる。また、 $Ti_4C_2S_2$ が再溶解し、鋼中にCおよびSが固溶してしまう。このため、スラブ加熱温度は950～1150℃の範囲とする。好ましい温度範囲は1000～1100℃である。

(19) 熱間粗圧延：

熱間粗圧延（以下、単に粗圧延と言う）の少なくとも1パスを圧延温度850～1100℃、圧下率40％／パス以上として行う。粗圧延の圧延温度が850℃未満では、再結晶が進みにくく、仕上げ焼鈍板の加工性が劣り、面内異方性が大きくなるほか、圧延ロールへの負荷が大きくなり、ロール寿命が短くなる。一方、1100℃を超えると、フェライト結晶粒が圧延方向に伸びた組織になり、異方性が大きくなる。したがって、粗圧延の圧延温度は850～1100℃にする。好ましい温度範囲は850～1000℃である。

また、粗圧延の圧下率が40％／パス未満では、板厚方向の中心部にバンド状の未結晶部分が大量に残存するため、冷延板にリジングが発生し加工性が劣化する。ただし、粗圧延の1パス当たりの圧下率が60％を超えると圧延時に焼き付けを起こし、噛み込み不良を生じるおそれがあるので、圧下率40～60％／パスの範囲が特に好ましい。なお、鋼の高温強度が低い材料では、粗圧延時に鋼板表面に強い剪断歪みが生じ、板厚中心部に未再結晶組織が残留するとともに、粗圧延時に焼付を生じることもあるので、このような場合には、必要に応じて、摩擦係数0.3以下になるような潤滑を施してもよい。前述した圧延温度と圧下率

の条件を満たす粗圧延を、少なくとも1パス行うことにより、深絞り性が改善される。この1パスは粗圧延のどのパスで行ってもよいが、圧延機的能力を考えると、最終パスで行うのが最も好ましい。

(20) 熱間仕上げ圧延：

粗圧延に続く熱間仕上げ圧延（以下、単に仕上げ圧延と言う）では、少なくとも1パスを圧延温度650～900℃、圧下率20～40%/パスで行うことが好ましい。圧延温度が650℃未満では、変形抵抗が大きくなって、20%/パス以上の圧下率を確保することが難しくなるとともに、ロール負荷が大きくなる。一方、仕上げ圧延温度が900℃を超えると圧延歪みの蓄積が小さくなり、次工程以降における加工性改善効果が小さくなる。このため、仕上げ圧延温度は650～900℃、好ましくは700～800℃の範囲である。

また、仕上げ圧延時に、圧延温度650～900℃での圧下率が20%未満であると、 r 値の低下やリジングの原因になる $\{100\} // ND$ 、 $\{100\} // ND$ コロニーが大きく残存する。なお、ここで、 $\{100\} // ND$ は、結晶の $\langle 100 \rangle$ 方位ベクトルが、圧延面に垂直な方位ベクトル（ND方位）と平行であることを意味する。また、 $\{100\} // ND$ コロニーは、各結晶の $\langle 100 \rangle$ 方位ベクトルが、圧延面に垂直な方位ベクトル（ND方位）となす角度が、30度以内にある結晶の隣接集合体を意味する。一方、圧下率が、40%を超えると噛み込み不良や形状不良を引き起こし、鋼の表面性状劣化を招く。よって、仕上げ圧延において、圧下率20～40%の圧延を少なくとも1パス以上とする。好ましい範囲は25～35%である。前述した圧延温度と圧下率の条件を満たす仕上げ圧延を少なくとも1パス行えば、深絞り性が改善される。その1パスはどのパスで行ってもよいが、圧延機的能力から最終パスで行うのが最も好ましい。

(21) 冷間圧延：

前記のように熱延板焼鈍を行った焼鈍板を冷間圧延した後、さらに再結晶焼鈍

する。冷間圧延条件は特に限定されるものではなく、常法に従って行えばよい。

冷間圧延は、必要に応じて600～900℃の中間焼鈍を挟んで2回以上行うこともできる。この場合、全圧下率を75%以上か、(1回目の冷延の圧下率) / (最終冷延の圧下率) で表される圧下比を0.7～1.3となるように行うのが好ましい。そして、最終冷間圧延直前におけるフェライト結晶粒度を好ましくは6.0以上、より好ましくは6.5以上、さらに好ましくは7.0以上とする。中間焼鈍温度が600℃未満の場合には、再結晶が不十分となり、 r 値が低下するとともに、未再結晶バンド状組織に起因してリジニングが著しくなる。一方、中間焼鈍温度が、900℃を超えると中間焼鈍板組織が粗大化するとともに、Ti系炭化物やTi系りん化合物が再固溶し、Ti系析出物を所定の大きさに保てないばかりか、鋼中に固溶CおよびPが増加し、深絞り性に好適な集合組織の形成が阻害される。なお、全圧下率の増大は仕上げ焼鈍板の{111}集合組織の発達に寄与し、 r 値向上に有効である。

さらに、本発明における冷間圧延では、タンデム圧延機を採用することにより、冷間圧延のロール径を300mmφ以上のワークロールにより1方向に圧延するのが好ましい。被圧延材の剪断変形を低減し、(222) / (200)を高めて r 値の向上を図るためには、ロール径と圧延方向の影響を考慮することが好ましい。通常、ステンレス鋼の最終冷間圧延は、表面光沢を得るために、ロール径が例えば、200mmφ以下と小さいワークロールを用いて行われるが、本発明では、特に r 値の向上を目的とするので、最終冷間圧延においてもロール径が300mmφ以上の大径ワークロールを使用することが好ましい。

すなわち、ロール径が100～200mmφのリバース圧延に比べ、300mmφ以上のロール径を有する1方向圧延であるタンデム圧延を用いると、表面での剪断変形を低減し、 r 値を高める上で効果的である。圧延のワークロールを大径ロールでしかも一方向圧延(タンデム圧延)とすることにより(222)が増

大する。より高い r 値を安定して得るために、線圧（圧延荷重／板幅）を増大させて板厚方向に均一に歪みを与える必要があり、そのために、熱間圧延温度の低下、高合金化、熱間圧延速度の増加を任意に組み合わせるのが有効である。

本発明は、前述のように、特に製鋼原料のリサイクルにより混入しやすい P を 0.01% 以上 0.04% 以下の範囲で鋼中に残存させ、これを Ti 系析出物として所定サイズで析出させることにより析出物の無害化、適度な析出物のピンニング効果による粒成長抑制、母相の高純度化を達成した。その結果、単に精錬による高純度化を行い、析出物の微細析出もしくは析出そのものを抑制した鋼に比べ微細粒で低 YS 化される。本発明によれば、合わせて延性、リジング、機械的特性の異方性も合わせて改善した低降伏強度フェライト系ステンレス鋼が製造できる。

以上説明した本発明の鋼板を用いて、溶接によりパイプに組み立てる場合には、特に限定されるものではなく MIG (Metal Inert Gas)、 MAG (Metal Active Gas)、 TIG (Tungsten Inert Gas) 等の通常のアーク溶接方法や、スポット溶接、シーム溶接等の抵抗溶接方法、および電縫溶接方法などの高周波抵抗溶接、高周波誘導溶接が適用可能である。

以下に、本発明の好ましい実施態様を実施例により詳細に説明する。

実施例 1（表 3～4）

表 3 に示す P などの成分組成（残部が実質的に Fe ）の鋼スラブ 1～4 からなる鋼を、下記条件（スラブ加熱温度 $1100^{\circ}C$ 、粗圧延温度 $990^{\circ}C$ 、粗圧延の圧下率 35% 、仕上げ圧延温度 $752^{\circ}C$ 、仕上げ圧延の圧下率 30% ）で熱間圧延し、次いで、下記条件（箱焼鈍温度 $780^{\circ}C$ 、箱焼鈍保持時間 10 時間、中間焼鈍温度 $850^{\circ}C$ 、全圧下率 85% 、圧下比 1.0 、仕上げ焼鈍温度 $900^{\circ}C$ ）で熱延板を焼鈍して熱延鋼板を製造した。なお、鋼 3 については、さらに板厚が徐々

に5 mm, 2. 3 mm, 0. 8 mmに圧延する工程で、中間焼鈍を挟む3回焼鈍、2回冷延法による冷間圧延、仕上げ圧延を行った。なお、Ti析出物の析出ノーズ温度T (°C) は、表3の鋼スラブ1~4について、前述の図4で説明したように種々の焼鈍温度(500°C~1000°Cまで25°C間隔)と焼鈍時間(1分、10分、1h、100h)での析出Ti量を測定して、Tiの析出量が鋼板中の全Ti含有量の50%以上となる析出曲線を求めた。そして図4のノーズ部分Nに相当する温度をTi系析出物(炭化物、りん化物など)の析出ノーズ温度T (°C) とした。得られた析出ノーズ温度Tを表3に示す。

熱延鋼板および冷延鋼板の特性を調べた。表4にそれらの結果を示した。

熱延鋼板および仕上げ焼鈍板の圧延方向(L方向)断面でフェライト結晶粒の粒度番号をJIS G0552に規定された切断法に準拠して求めた。また、JIS 13号B試験片を用い、熱延焼鈍板および冷延焼鈍板のYS、TS、ELを測定するとともに、15%の単軸引張予歪を与えて、3点法に従う各方向のr値(r_L , r_D , r_C)を求め、次式により平均r値および Δr を計算し、n数3点の平均値を求めた。

$$\text{平均 } r = (r_L + 2r_D + r_C) / 4、$$

$$\Delta r = (r_L - 2r_D + r_C) / 2。$$

(ただし、 r_L , r_D および r_C は、それぞれ圧延方向、圧延方向に対して45°の方向、圧延方向に対して90°の方向のr値を表す。)

さらに、耐肌荒れを示す鋼板表面のうねり高さは、鋼板の圧延方向からJIS 5号試験片を切り出し、#800湿式研磨後、25%の引張歪みを加えた後、表面に発生した肌荒れを、引張方向に垂直な方向に触針法で1cmの長さ測定した表面粗度の値(R_y)で評価した。なお、測定は試験片の長手方向中央から±10mmの範囲で長手方向に5mm間隔で5点測定し、最大10点の平均粗さを求めた。

耐リジング性の評価は圧延方向から切り出した J I S 5 号試験片を両面 # 6 0 0 湿式研磨紙で研磨し、25%引張った後、それぞれの試験片の引張り方向と垂直方向の試験片中央部を粗度計を用いて測定したうねり高さを下記の A から E の 5 段階で評価した。ランク A は $15\mu\text{m}$ 以下、ランク B は $30\mu\text{m}$ 以下、ランク C は $45\mu\text{m}$ 以下、ランク D は $60\mu\text{m}$ 以下、ランク E は $60\mu\text{m}$ 超である。

リジングがランク C、D、E になると r 値や延性を向上させてもリジングの凹凸に起因して成形限界が低下するため、A と B を合格とした。また、精錬にかかる負荷を精錬所要時間に換算して評価した。なお、スクラップやダスト、スラグのリサイクルのない溶鋼を P 含有量 0.015% まで低減するのに要する精錬時間を基準とし、基準時間に対し 150% 以上の精錬時間がかかる場合を不合格 C、70% 超え～150% 未満の精錬時間を合格 B、70% 以下の時間に低減できる場合を合格 A として評価した。なお、精錬時に発生するダスト、スラグをリサイクルする場合、溶鋼に混入する P 量が多くなるので、精錬負荷が大きくなる。

なお、熱延焼鈍板および冷延焼鈍板中の全 Ti 含有量の Ti 系析出物として析出した割合は、鋼中の析出 Ti 分析量 (mas%) を鋼中の全 Ti 含有量 (mass%) で割った値に 100 をかけて算出した。「全 Ti 量 (mass%)」は (JIS G 1258:1999 鉄及び鋼 — 誘導結合プラズマ発光分光分析方法) に準拠して測定した。すなわち、試料を酸 (塩酸 + 硝酸) で溶解する。残渣を濾取し、アルカリ融解 (炭酸ナトリウム + ホウ酸ナトリウム) した後、これを塩酸に溶解し、先の酸溶液と合液し、純水で一定量に希釈する。ICP 発光分析装置でこの溶液中の Ti 量 (Ti A) を定量する。

$$\text{全 Ti 量 (mass\%)} = \text{Ti A} / \text{試料重量} \times 100$$

「析出 Ti 量 (mass%)」は試料をアセチルアセトン系電解液 (通称 / AA 溶液) を用いて定電流電解 (電流密度 $\leq 20\text{mA/cm}^2$) する。この電解溶液中の電解残渣を濾取し、アルカリ融解 (過酸化ナトリウム + メタホウ酸リチウム) 後、酸

で溶解して純水で一定量に希釈する。この溶液をICP発光分析装置で溶液中のTi量(TiB)を定量する。

$$\text{析出Ti量 (mass\%)} = \text{TiB} / \text{試料重量} \times 100$$

また、熱延焼鈍板および冷延焼鈍板中の全P含有量のTi系析出物として析出した割合は、鋼中の析出P分析量(mas%)を鋼中の全P含有量(mass%)で割った値に100をかけて算出した。「全P量 (mass%)」は(JIS G 1214:1998 鉄及び鋼一りん定量方法)に準拠して定量した。すなわち、試料を酸(硝酸+塩酸+過塩素酸)で溶解し、過塩素酸白煙処理してりんをオルトリン酸とした後、モリブデン酸と錯体を形成させ、モリブドリン酸青錯体(モリブデンプルー)吸光光度法で、この溶液中のP量(PA)を定量する。

$$\text{全P量 (mass\%)} = \text{PA} / \text{試料重量} \times 100$$

一方、「析出P量 (mass%)」は試料をアセチルアセトン系電解液(通称/AA溶液)を用いて定電流電解(電流密度 $\leq 20\text{mA/cm}^2$)する。この電解溶液中の電解残渣を濾取し、酸溶解(硝酸+塩酸+過塩素酸)し、過塩素酸白煙処理してりんをオルトリン酸とした後、モリブデン酸と錯体を形成させ、モリブドリン酸青(モリブデンプルー)吸光光度法で、溶液中のP量(PB)を定量する。

$$\text{析出P量 (mass\%)} = \text{PB} / \text{試料重量} \times 100$$

表4にそれらの結果を示した。なお、図1には、No. 5~10について、Ti系析出物の平均粒径Dpと平均r値及び延性Elとの関係を示す。また、図2には、No. 15~19について、Ti系析出物の平均粒径DpとΔr値(異方性)及び肌荒れとの関係を示す。図1から析出物の平均粒径Dpと平均r値の関係にはDpが0.03μm程度で最大値を有する関係があり、熱延板で平均r値1.1以上得るのはDpを0.05μmから1.0μmの範囲に制御することが有効であることが分かる。図2は冷延焼鈍板の結晶粒度番号が冷延焼鈍板の肌荒れとΔrの影響を及ぼすことを示す例である。冷延焼鈍板の結晶粒度番号が6.0以下に

なると急激に肌荒れが顕著になりしかも r 値の異方性 (Δr) が大きくなることが分かる。

以下、表 4 の結果を説明する。

No. 1 は、精練時間が短い比較例を示す。P 含有量が 0.046% と十分 P が精練で低減されておらず延性 $E1$ 、平均 r 値が低く、YS、TS が高い比較例である。

No. 2、3 は、P を 0.04% 以下まで低減した例。低 P 化により延性 $E1$ 、平均 r 値が高く、YS、TS が低い発明例である。

No. 4 は、P を 0.008% まで低減した例を示す。鋼の特性は向上するが、精練時間が長い比較例である。

No. 5 は、Ti 系析出物の平均粒径 D_p が $0.03 \mu m$ と微細で YS が高く、平均 r 値が低い、加工性が乏しい比較例である。

No. 6～9 は、Ti 系析出物の平均粒径 D_p を 0.07 から $0.88 \mu m$ まで粗大化した例を示す。また、熱延板の結晶粒度を 6.1 に統一した例であるが No. 5 に比較してこの範囲では Ti 系析出物の平均粒径 D_p が大きいほど加工性 (YS が低く、伸びが高い) が改善されていることを示す発明例である。

No. 10 は、Ti 系析出物の平均粒径 D_p が $1.15 \mu m$ と本発明の上限値 $1.0 \mu m$ を超えたことで平均 r 値が低下することを示す比較例である。

No. 11 と 12 は、鋼 2 について熱延板の結晶粒度が 6.0 未満であり、延性 $E1$ や平均 r 値が乏しく Δr が大きく、リジングランクが D, C ランクの比較例である。

No. 13 と 14 は、鋼 2 について熱延板の結晶粒度を 6.5、7.1 と微細化することで特に平均 r 値が向上し、 Δr が小さくなり、加工性が改善された発明例である。

No. 15 と 16 は、冷延板の結晶粒度が 4.5、5.6 と粗大粒になり、 Δr が大きく、リジングが D, C ランクとなり、加工性を損なうことを示す比較例である。

No. 17、18及び19はTi系析出物の平均粒径 D_p 、熱延板の結晶粒度、冷延板の結晶粒度を制御し、平均 r 値が高い、高加工性を達成した発明例である。

実施例2（表5～6）

表5に示す10種類の成分（鋼5から鋼14）組成を有するP含有量を変化させた鋼スラブを加熱後、熱間圧延し、厚さ4mmの熱延鋼板を得た。なお、Ti析出物の析出ノーズ温度 T （℃）および、TiとPの析出量の割合は、実施例1と同様に行って、求めた。次に表6に示す析出ノーズ温度 T との温度差で熱延板を再結晶焼鈍し、表6に示す平均粒径 D_p のTi系析出物を析出させた。その後、トータル圧下率80%の冷間圧延を行い、厚さ0.8mmの冷延板を得、これに表6に示す析出ノーズ温度 T との温度差で最終仕上げ焼鈍（冷延板焼鈍）を施し、得られた冷延焼鈍板について、その粒度と特性（YS、TS、El、 r ）リジング、TiとPの析出割合および精錬時間を実施例1と同様の方法で調べた。表6にそれらの結果を示した。

No. 20はP含有量が0.046%と多く、JIS規格外の成分系である不適合鋼5を用いた比較例である。Pが高すぎると熱延板のTi系析出物を粗大化してもYSは340MPaと硬質のままである。

No. 21～23は適合鋼6～8を用いた発明例であり、Ti系析出物の平均粒径 D_p を0.15～0.25 μm とすることで平均粒径 D_p が微細粒にも拘わらず低降伏強度、合わせて高い伸びEl、高 r 値も兼ね備えている。

No. 24は鋼のP含有量を0.008%に下げた不適合鋼9を用いた比較例であるが、ここまで低減するとYSは低い、異方性 Δr が増大するのみならず精錬に従来以上の時間がかかる。またリサイクルの観点からスクラップを使用する場合、大きな制限を受けることになる。

No. 25はNo. 20と同様、P含有量が0.042%と高い不適合鋼10

を用いた比較例である。やはり Y S は高く、他の機械的特性も劣る。

N o. 26 ~ 27 は適合鋼 11 ~ 12 を用い、Ti 系析出物を平均粒径 D_p で、それぞれ $0.22\mu m$ 、 $0.25\mu m$ とすることで加工性が向上した発明例である。

N o. 28 は、P 含有量が 0.005% まで下げた不適合鋼 13 を用いた比較例である。この場合、鋼の特性はよくなるが、やはり粒成長による異方性 Δr の増大や、この 0.005% の含有量まで精錬するために必要な精錬処理時間が増大し、リサイクルプロセスという観点から見るとデメリットが大きい。

N o. 29 ~ 30 は適合鋼 7 を用いつつも、熱延板の焼鈍条件を (Ti の析出ノーズ温度 $\pm 50^\circ C$) を超えた範囲の比較例である。析出ノーズ温度 T から高温側に大きくずれた N o. 29 では再結晶促進には有効であるが、固溶 C や P 量が多くなり、しかも Ti 系析出物も微細になる。その結果、固溶強化、析出強化によって素材は硬質化する。一方、焼鈍温度が析出ノーズ温度 $T - 70^\circ C$ と低い N o. 30 は組織が未再結晶または未再結晶を部分的に残した伸長粒になる。合わせて析出物も小さいため鋼は良好な特性が得られない。

N o. 31 は熱延焼鈍板中の Ti 系析出物の平均粒径 D_p を $1.11\mu m$ まで粗大化した比較例である。平均粒径 D_p が $1.0\mu m$ を超え、粗大化すると延性 E_l や平均 r 値が低下する。

N o. 32 は熱延焼鈍板中の Ti 系析出物の平均粒径 D_p が $0.03\mu m$ と微細析出させた比較例である。平均粒径 D_p と降伏強度の関係を見ると Ti 系析出物平均粒径 D_p が大きい例、例えば N o. 22 に比べ降伏強度が高い。

N o. 33 は仕上げ焼鈍温度を析出ノーズ温度 $T + 130^\circ C$ にした例である。仕上げ温度を高くすると、Ti 系リン化合物が再溶解し、硬質化する。

N o. 34 は析出ノーズ温度 $T < 100^\circ C$ かつ冷延焼鈍板のフェライト粒度番号 6.0 以上の発明例である。

N o. 35 は冷延板の結晶粒度番号が 5.8 と 6.0 未満になったため肌荒れが

顕著となりリジングランクがCランクとなった比較例である。

No. 36は冷延焼鈍板のフェライト粒度番号を6.0未満に粗大化した例である。仕上げ焼鈍板の粒径を粗大化すると加工時肌荒れが顕著になり加工性が劣化する。

No. 37は $Ti / (C + N)$ が5.55と本発明の規定の下限值8を大きく下回った例である。鋼が硬質化、延性 $E1$ が乏しくなるとともに、リジング発生が顕著である。

産業上の利用可能性

本発明によれば、降伏強度が低いTi添加フェライト系ステンレス鋼の製造にあたり、スラグやダスト、スクラップなどのリサイクルにより溶鋼中に多く残存するPやCをTi系析出物として粗大析出し、無害化することで同一結晶粒径において従来材を超える高延性、低YSが得られる加工性に優れたTi添加フェライト系ステンレス鋼が得られる。また既存の設備を使用して製造できるので、リサイクル化、省エネルギー化の効果が大きい。

表 1

化学組成 (mass %)											
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Mo	Al	Ti	Ti/ (C+N)
0	0.08	0.24	0.024	0.002	15.9	0.11	0.01	0.01	0.01	0.17	18.4

表 2

試料 番号	熱延焼鈍板		冷延焼鈍板
	結晶 粒度番号 (Gs No.)	Ti系析出物 の 平均粒径 D _p (μm)	降伏強度 (MPa)
A	5.59	0.28	234
B	6.04	0.28	242
C	6.46	0.28	244
D	6.82	0.28	246
E	7.35	0.28	257
F	5.75	0.03	250
G	6.18	0.03	260
H	6.71	0.03	265
I	7.00	0.03	274
J	7.36	0.03	280

表 3

鋼	化学組成 (mass %)											Ti系析出物のノーズ温度	備考	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Mo	A 1	Ti			Ti / (C+N)
1	0.004	0.10	0.25	0.046	0.003	16.2	0.11	0.008	0.01	0.02	0.159	13.3	770	比較鋼
2	0.004	0.10	0.24	0.038	0.003	16.1	0.12	0.008	0.01	0.02	0.161	13.4	760	発明鋼
3	0.005	0.11	0.25	0.013	0.003	16.1	0.11	0.008	0.01	0.02	0.160	12.3	740	発明鋼
4	0.005	0.10	0.25	0.008	0.003	16.2	0.11	0.008	0.01	0.02	0.155	11.9	730	比較鋼

表 4

番号	鋼	Ti系析出物の平均粒径 Dp μm	熱延板結晶粒度	析出Ti (%)全Ti (mass%) に占める割合	析出P (%)全P (mass%) に占める割合	冷延板結晶粒度	YS MPa	TS MPa	E1 %	平均r値	Δr	リジングラウク	表面粗さ μm	精錬時間	備考
1	1	0.12	6.1	60	72	-	280	444	31.8	1.05	0.21	B	0.08	A	比較例
2	2	0.10	6.2	71	75	-	263	429	34.1	1.15	0.13	B	0.10	B	発明例
3	3	0.11	6.2	69	71	-	250	422	35.3	1.22	0.13	B	0.07	B	発明例
4	4	0.12	6.0	55	59	-	243	418	35.6	1.24	0.14	B	0.08	C	比較例
5	2	0.03	6.0	40	33	-	281	450	32.5	1.08	0.11	B	0.08	B	比較例
6	2	0.07	6.1	61	72	-	265	432	33.6	1.16	0.13	B	0.09	B	発明例
7	2	0.25	6.1	72	55	-	255	430	34.1	1.25	0.15	B	0.11	B	発明例
8	2	0.61	6.1	75	65	-	253	429	34.6	1.21	0.15	B	0.11	B	発明例
9	2	0.88	6.1	60	73	-	251	429	34.8	1.16	0.17	B	0.09	B	発明例
10	2	1.15	6.1	65	68	-	248	425	35.1	1.04	0.15	B	0.09	B	比較例
11	2	0.28	4.5	62	65	-	245	420	31.4	1.04	0.41	D	0.45	B	比較例
12	2	0.24	5.5	55	52	-	252	428	34.9	1.2	0.31	C	0.25	B	比較例
13	2	0.25	6.5	58	61	-	259	433	34.2	1.27	0.17	B	0.07	B	発明例
14	2	0.27	7.1	80	92	-	260	435	33.8	1.31	0.08	B	0.05	B	発明例
15	3	0.11	6.2	61	70	4.5	243	425	30.8	1.69	0.37	D	0.48	B	比較例
16	3	0.11	6.2	55	55	5.6	255	432	34.8	1.9	0.32	C	0.32	B	比較例
17	3	0.11	6.2	62	91	6.2	257	435	34.3	2.03	0.15	B	0.08	B	発明例
18	3	0.11	6.2	55	80	6.8	259	438	33.8	2.01	0.11	B	0.06	B	発明例
19	3	0.11	6.2	55	71	7.1	262	439	33.1	1.88	0.07	A	0.03	B	発明例

表 5

鋼	化学組成 (mass %)										Ti系析出物の析出温度(°C)		備考	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Mo	Al	Ti	Ti/ (C+N)		
5	0.004	0.10	0.25	0.046	0.003	16.2	0.11	0.008	0.01	0.02	0.159	13.3	770	不適合鋼
6	0.004	0.10	0.24	0.038	0.002	16.1	0.12	0.008	0.01	0.02	0.161	13.4	760	適合鋼
7	0.003	0.08	0.24	0.024	0.002	15.9	0.11	0.006	0.01	0.01	0.166	18.4	750	適合鋼
8	0.005	0.11	0.25	0.013	0.003	16.1	0.11	0.008	0.01	0.02	0.160	12.3	740	適合鋼
9	0.005	0.10	0.25	0.008	0.003	16.2	0.11	0.008	0.01	0.02	0.155	11.9	730	不適合鋼
10	0.007	0.25	0.31	0.042	0.002	11.2	0.25	0.009	0.17	0.03	0.250	15.6	730	不適合鋼
11	0.007	0.24	0.30	0.031	0.002	11.2	0.24	0.008	0.18	0.03	0.249	16.6	720	適合鋼
12	0.006	0.25	0.31	0.014	0.002	11.1	0.25	0.008	0.18	0.03	0.244	17.4	700	適合鋼
13	0.007	0.25	0.30	0.005	0.002	11.2	0.25	0.007	0.17	0.03	0.250	17.9	690	不適合鋼
14	0.11	0.08	0.26	0.033	0.002	16.3	0.11	0.006	0.01	0.01	0.050	5.55	760	不適合鋼

表 6

番 号	Tとの熱延板 焼鈍温度差 °C	Ti系析出物 平均粒径 Dp μm	析出Ti (%)の全Ti (mass%) に占める割合 (熱延板)	析出Ti (%)の全P (mass%) に占める割合 (熱延板)	Tとの熱延板 焼鈍温度差 °C	冷延板 板粒 度 (Gs No.)	析出Ti (%)の全Ti (mass%) に占める割合 (冷延板)	析出Ti (%)の全P (mass%) に占める割合 (冷延板)	YS MPa	TS MPa	EI %	平均 r 値	Δr 値	リ ジ ンク ランク	精 錬 時間	備考
20	5 +20	0.3	55	55	+35	6.8	40	40	340	490	27	1.4	0.21	B	A	比較例
21	6 ±0	0.25	80	70	+30	6.7	75	65	273	450	35	1.8	0.19	B	B	発明例
22	7 ±0	0.15	86	75	+30	7.0	83	70	265	444	35	1.9	0.22	B	B	発明例
23	8 ±0	0.18	88	95	+30	6.9	65	88	255	435	35	1.7	0.23	B	B	発明例
24	9 ±0	0.04	80	80	+30	6.9	70	75	258	439	32	1.6	0.5	B	C	比較例
25	10 ±0	0.15	88	75	+30	7.2	80	68	325	480	31	1.5	0.19	B	A	比較例
26	11 ±0	0.22	82	88	+30	7.1	75	68	246	426	37	1.9	0.24	B	B	発明例
27	12 ±0	0.25	75	65	+30	6.9	68	59	240	420	40	2.1	0.24	B	B	発明例
28	13 ±0	0.03	89	80	+30	6.8	86	75	243	422	35	1.9	0.55	B	C	比較例
29	7 +60	0.03	30	25	+30	6.7	50	43	280	450	34.5	1.6	0.22	B	B	比較例
30	7 -70	0.02	36	40	+30	6.9	40	45	320	500	34.3	1.2	0.13	C	B	比較例
31	7 ±0	1.11	70	80	+10	6.9	60	90	248	418	29	1.18	0.55	B	B	比較例
32	7 ±0	0.03	80	75	+40	7.0	55	75	281	455	34	1.55	0.21	B	B	比較例
33	7 ±0	0.22	75	68	+130	6.5	70	65	293	440	35	1.66	0.29	B	B	比較例
34	7 ±0	0.22	68	80	+60	6.8	70	80	297	441	34.3	1.55	0.26	B	B	発明例
35	7 ±0	0.22	66	95	+20	5.8	65	92	241	420	38	1.9	0.15	C	B	比較例
36	7 ±0	0.22	90	88	+30	5.0	70	80	237	412	40	2	0.17	D	B	比較例
37	14 ±0	0.13	68	70	+30	6.6	60	55	285	510	25	1.1	0.39	D	B	比較例

請求の範囲

1. 質量%で、C : 0.01%以下、Si : 0.5%以下、Mn : 0.3%以下、P : 0.01%以上0.04%以下、S : 0.01%以下、Cr : 8%以上30%以下、Al : 1.0%以下、Ti : 0.05%以上0.5%以下およびN : 0.04%以下を含有し、かつ $8 < \text{Ti} / (\text{C} + \text{N}) < 30$ であり、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる組成の鋼において、フェライト結晶粒度が6.0以上で、かつ鋼板中のTi系析出物の粒径[(Ti系析出物の長軸長さ+Ti系析出物の短軸長さ)/2]の平均粒径 D_p が0.05 μm 以上~1.0 μm 以下、であるTi添加フェライト系ステンレス鋼板。

2. 請求項1において、前記鋼板中の全Ti含有量の50%以上を、Ti系析出物として析出させたTi添加フェライト系ステンレス鋼板。

3. 請求項2において、前記鋼板中の全P含有量の50%以上を、Ti系析出物として析出させたTi添加フェライト系ステンレス鋼板。

4. 請求項1~3の任意の請求項において、前記鋼板が、熱延鋼板であるTi添加フェライト系ステンレス鋼板。

5. 請求項1~3の任意の請求項において、前記鋼板が、冷延鋼板であるTi添加フェライト系ステンレス鋼板。

6. 質量%で、C : 0.01%以下、Si : 0.5%以下、Mn : 0.3%以下、P : 0.01%以上0.04%以下、S : 0.01%以下、Cr : 8%以上30%以下、Al : 1.0%以下、Ti : 0.05%以上0.5%以下およびN :

0. 0.4%以下を含有し、かつ $8 \leq Ti / (C + N) \leq 30$ である鋼を、熱間圧延して熱延板とし、該熱延板に (Ti系析出物の析出ノーズ温度 $\pm 50^\circ\text{C}$) の温度でTi系析出物の粒径 [(Ti系析出物の長軸長さ + Ti系析出物の短軸長さ) / 2] の平均粒径 D_p が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下でかつ、フェライト結晶粒度が6.0以上になるように再結晶焼鈍するTi添加フェライト系熱延ステンレス鋼板の製造方法。

7. 請求項6において、前記鋼板中の全Ti含有量の50%以上をTi系析出物として析出させるTi添加フェライト系熱延ステンレス鋼板の製造方法。

8. 請求項7において、前記鋼板中の全P含有量の50%以上を、Ti系析出物として析出させるTi添加フェライト系熱延ステンレス鋼板の製造方法。

9. 請求項6において、さらに、前記熱延焼鈍板を冷間圧延した後、(Ti系析出物の析出ノーズ温度 $+100^\circ\text{C}$) 未満の温度で、Ti系析出物の粒径 [(Ti系析出物の長軸長さ + Ti系析出物の短軸長さ) / 2] の平均粒径 D_p が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下でかつ、フェライト結晶粒度が6.0以上となるように仕上げ焼鈍するTi添加フェライト系冷延ステンレス鋼板の製造方法。

10. 請求項9において、(Ti系析出物の析出ノーズ温度 $+50^\circ\text{C}$) 未満の温度で、仕上げ焼鈍するTi添加フェライト系冷延ステンレス鋼板の製造方法。

11. 請求項9または、10において、前記鋼板中の全Ti含有量の50%以上をTi系析出物として析出させるTi添加フェライト系冷延ステンレス鋼板の製造方法。

12. 請求項11において、前記鋼板中の全P含有量の50%以上を、Ti系析出物として析出させるTi添加フェライト系冷延ステンレス鋼板の製造方法。

図 1

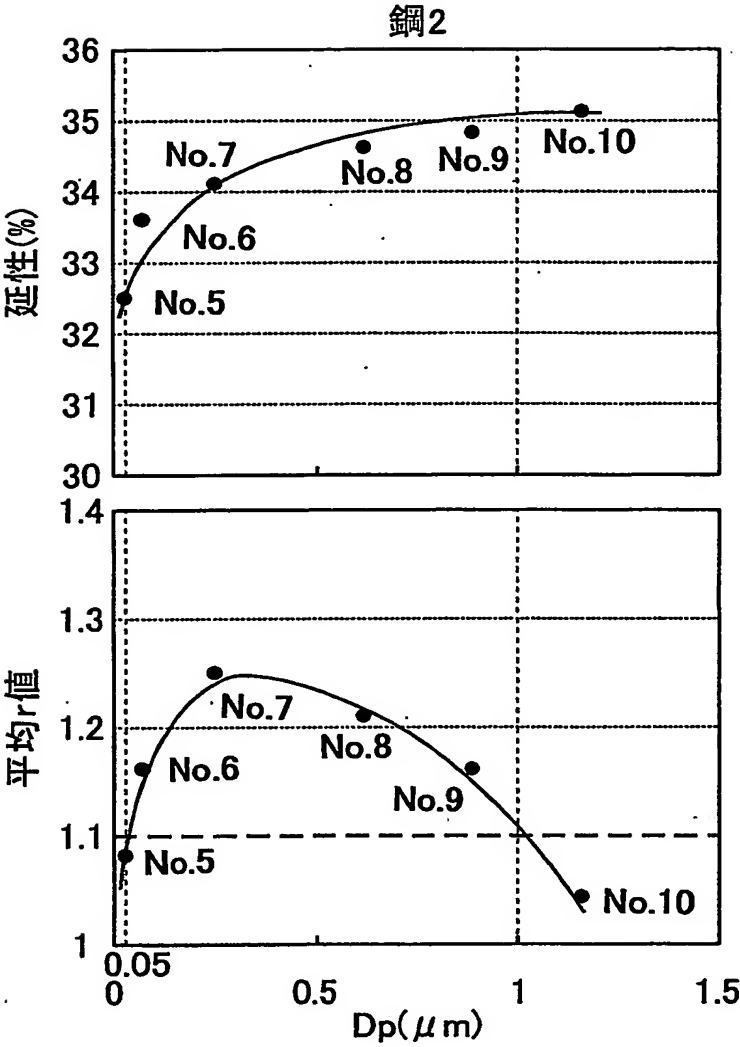


図2

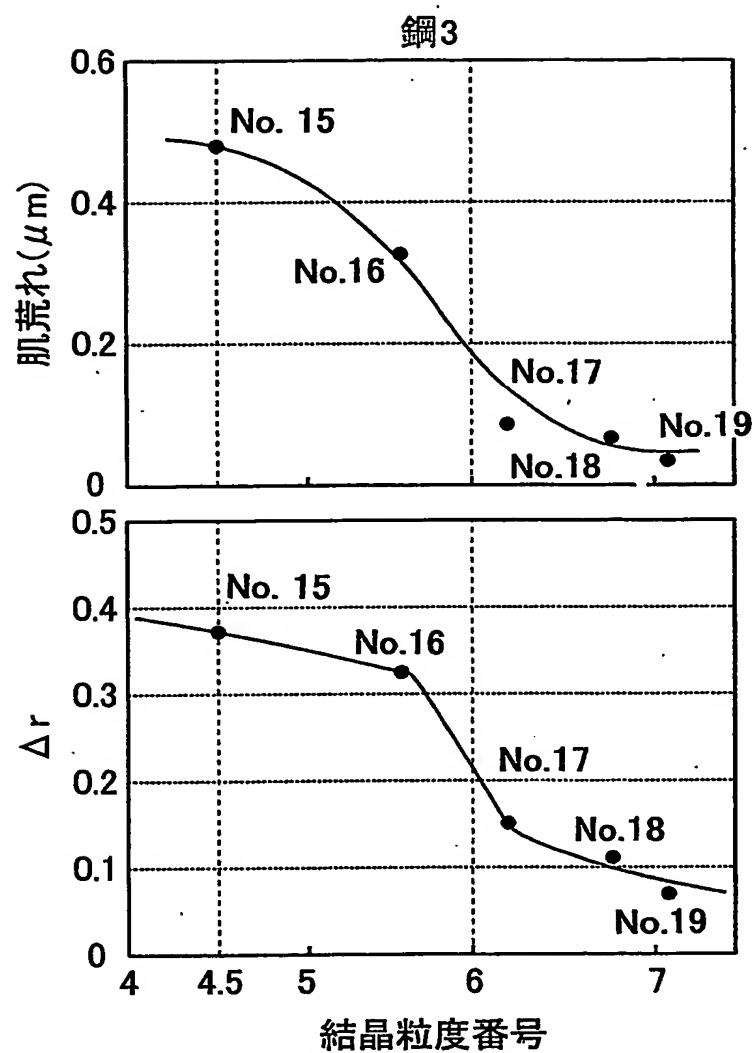


図3

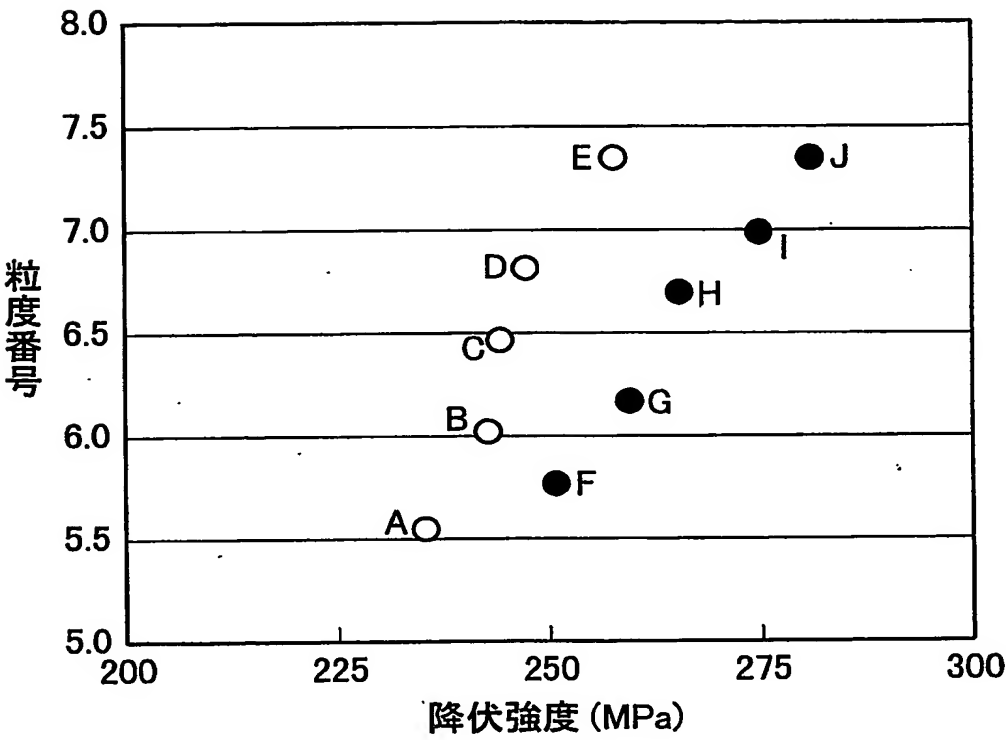


図4

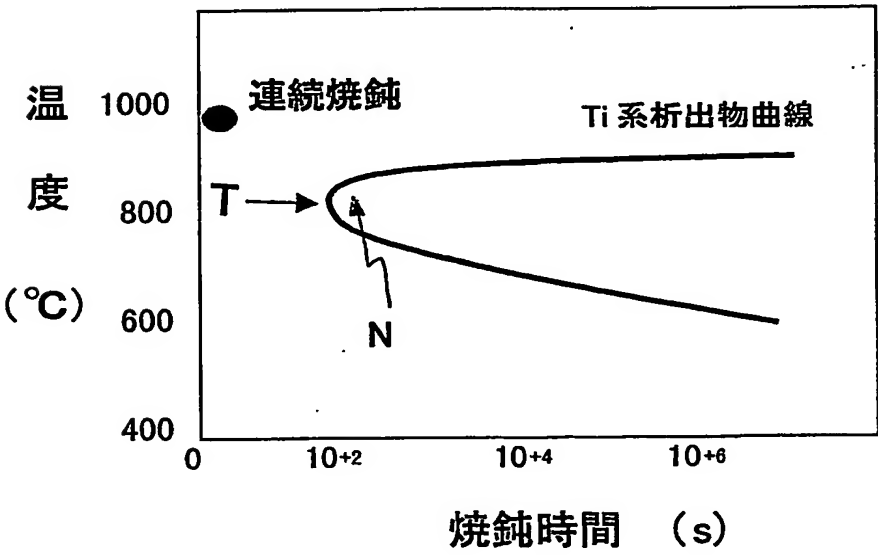


図5A

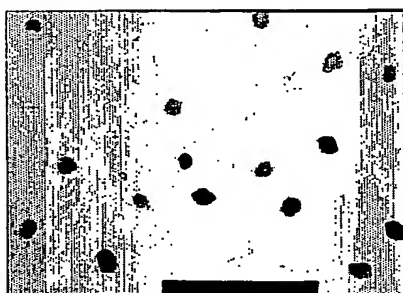
図5B



0.1 μm

図6A

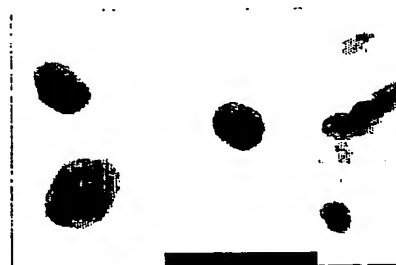
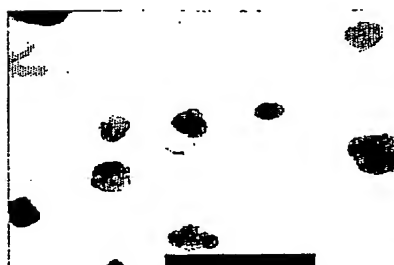
図6B



0.1 μm

図7A

図7B



0.1 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C22C38/00, C21D9/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C22C38/00-38/60, C21D8/02-8/04, 9/46-9/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-256065 A (Nippon Steel Corp.), 30 September, 1997 (30.09.97), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 9-235621 A (Kawasaki Steel Corp.), 09 September, 1997 (09.09.97), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 7-233449 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2003 (01.09.03)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07621

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5685923 A (NIPPON STEEL CORP.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims & JP 8-176750 A & CN 113596 A & KR 165152 B	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00、C21D9/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00-38/60、C21D8/02-8/04、9/46-9/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-256065 A(新日本製鐵株式会社) 1997.09.30 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 9-235621 A(川崎製鐵株式会社) 1997.09.09 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 7-233449 A(住友金属工業株式会社) 1995.09.05 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	US 5685923 A(NIPPON STEEL CORPORATION) 1997.11.11 CLAIMS &JP 8-176750 A&CN 113596 A&KR 165152 B	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.09.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4 K

9 2 7 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3435